

В.В. БРЕМ, канд. хім. наук, доц., ОНПУ, Одеса,
В.Я. КОЖУХАР, докт. техн. наук, проф., ОНПУ, Одеса,
І.В. ДМИТРЕНКО, аспірант, ОНПУ, Одеса,
С.П. БУГА, ст. викладач, ОНПУ, Одеса

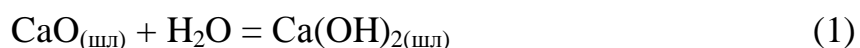
ВИБІР ІОННОЇ СИСТЕМИ ДЛЯ ФТОРИДНО-ОКСИДНОГО РОЗПЛАВУ

Здійснено застосування іонної теорії розчинів з довільним числом катіонів і аніонів до фторидно-оксидних розплавів. Отримано рівняння для розрахунку розчинності водню в розплавах на основі систем $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$, $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$, $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Вони виражають залежність іонної частки іонів H^+ від $P_{\text{H}_2\text{O}}$ у рівноважній газовій фазі над розплавами й від складу розплаву. Складено загальне рівняння розчинності водню у фторидно-оксидних розплавах.

Осуществлено применения ионной теории растворов с произвольным числом катионов и анионов к фторидно-оксидным расплавам. Получены уравнения для расчетов растворимости водорода в расплавах на основе систем $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$, $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$, $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Они выражают зависимость ионной частицы ионов H^+ от $P_{\text{H}_2\text{O}}$ в равновесной газовой фазе над расплавами и от состава расплава. Составлено общее уравнение растворимости водорода во фторидно-оксидных расплавах.

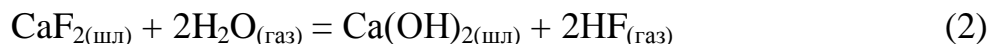
Accomplished application of ionic theory of solutions with an arbitrary number of cations and anions to fluoride-oxide melts. Obtained equations for the calculation of solubility of hydrogen in melts on the basis of systems of $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$, $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$, $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. They express the dependence of the ion particles ions H^+ of $P_{\text{H}_2\text{O}}$ in the equilibrium gas-phase over the melts from composition of the melt. Be a general equation of the solubility of hydrogen in fluoride-oxide melts.

Для знаходження вмісту розчиненого водню в оксидних розплавах успішно застосовується теорія іонних розчинів з довільним числом катіонів і аніонів у її уточненому варіанті [1, 2]. В умовах окисної атмосфери передбачається гідроксильна форма існування водню в шлаках і тому оксидний розплав розглядається як система із двома типами аніонів: O^{2-} і OH^- . Взаємодію оксидного розплаву з парами води прийнято [1] описувати рівнянням:



За аналогією, фторидно-оксидний розплав з розчиненим у ньому воднем

варто було б представити як систему із трьома типами аніонів: F^- , O^{2-} і OH^- . Тоді запис взаємодії розплаву з парами води повинен був мати вигляд:



Однак порівняння термодинамічних характеристик продуктів цієї реакції показує, що якщо фтористий водень стійкий і при температурах вище 2200 °С, то гідрооксид кальцію вже при температурах близько 300 °С втрачає воду й перестає існувати як хімічна сполука.

Стосовно оксидних розплавів реакція (1) є єдиною можливою, у випадку ж фторидно-оксидних систем реакції (2) з повною підставою можна протиставити, наприклад, реакцію:



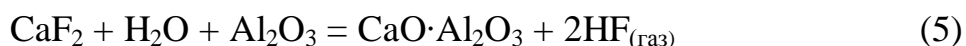
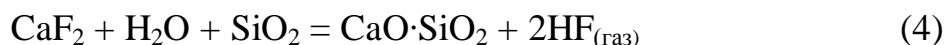
Ідея подібного трактування взаємодії зв'язана з тим, зокрема, що при експериментальному вивченню розчинності води у флюсах ЕШП водень, який виділяється із проб при 800 – 900 °С, майже повністю зв'язаний у формі HF.

Причому з підвищенням температури частка фтористого водню наближається до 100 %.

Іншим аргументом може бути експериментально встановлений факт збігу форми виділення водню зі зразків шлаків з формами його розчинення: зі шлаків, витриманих в атмосфері H_2O , виділяється вода, а зі шлаків, витриманих в атмосфері чистого H_2 , виділяється водень [1].

У випадку взаємодії фторидно-оксидних систем з парами води повинні приводити, в першу чергу, не до розчинення її, а до протікання процесу пірогідролізу, які посилюються наявністю компонентів, що шлакують.

Про що свідчать більш негативні ΔG_T^0 значення для сумарних реакцій:



На міжфазній границі, очевидно, і відбувається розчинення HF, що там створюється.

Це тим більше імовірно, що при температурах вище 1600 °С термодинамічна стійкість фтористого водню стає більшою ніж у H₂O.

З цієї точки зору, наприклад, найпростіша фторидно-оксидна система CaF – CaO, виходячи з рівняння реакції (3), може бути представлена як система, що містить два види катіонів (Ca²⁺ і H⁺) і два види аніонів (F⁻ і O²⁻).

Тут необхідно вказати, що подібна схема не затверджує однозначно якусь нову форму існування водню в розплаві, як це може здатися на перший погляд. Розглянута система іонів може взаємодіяти як за схемою H⁺ + F⁻ = HF, так і за схемою H⁺ + O²⁻ = OH⁻.

При цьому принципова можливість реакції (2) не заперечується й заміна її взаємодії (3) зв'язується лише з більшою термодинамічною ймовірністю останньої.

Із точки ж зору умов термодинамічної рівноваги в складних системах, вибір тієї або іншої часткової реакції для визначення хімічного потенціалу даного компонента ніякої ролі не грає.

В основі методики розрахунку термодинамічних властивостей компонентів складних іонних розчинів лежать принципи, що викладені в роботі [2, 3].

Рівняння для хімічного потенціалу μ_{st} компонента st в розчині, що складається з i – видів катіонів і j – видів аніонів, згідно [3, 4] може бути записане як:

$$\begin{aligned} \mu_{st} = & \mu_{st}^0 + RT \ln x_s^{v_{st}^+} y_t^{v_{st}^-} + v_{st}^+ \xi \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l x_i y_j \Delta E_{st}^{ij} + \frac{v_{st}^+}{\alpha_t} \left[\sum_{j=1}^l (\alpha_j - \alpha_t) y_j \left[\sum_{i=1}^l (E_{st}^0 - E_{sj}^0) y_i \right] + \right. \\ & + v_{st}^+ \sum_{j=1}^l y_j \left[\sum_{i=1}^{s-1} x_i Q_{si}^{(i)} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{m=i+1}^k x_i x_m Q_{im}^{(j)} + \sum_{m=s+1}^k x_m Q_{sm}^{(j)} \right] + \\ & + v_{st}^+ \sum_{j=1}^{l-1} \sum_{n=j+1}^l y_j y_n Q_{(s)}^{in} + v_{st}^- \xi \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{m=i+1}^k x_i x_m (Q_{im}^{(t)} - Q_{im}^{(j)}) + v_{st}^+ \sum_{j=1}^{l-1} \sum_{n=j+1}^l y_j y_n Q_{(s)}^{in} + \\ & + v_{st}^- \sum_{j=1}^{k-1} \sum_{m=j+1}^k x_i x_m (Q_{im}^{(t)} - Q_{im}^{(j)}) + v_{st}^- \xi \sum_{i=1}^k x_i \left[\sum_{j=1}^{t-1} y_j Q_{(i)}^{jt} - 2 \sum_{j=1}^{l-1} \sum_{n=j+1}^l y_j y_n Q_{(i)}^{jn} + \sum_{n=t+1}^l y_n Q_{(t)}^{in} \right] \end{aligned} \quad (7)$$

$$\text{де,} \quad \mu_{st}^0 = v_{st}^+ E_{st}^0 - TS_{st}^0, \quad (8)$$

а, x_i і y_j – іонні частки катіонів і аніонів; v_{st}^+ і v_{st}^- – числа катіонів і аніонів у молекулі речовини st; α_t – валентність аніона t; ξ – відношення загального числа катіонів до числа аніонів у розчині, яке рівне:

$$\xi = \frac{\sum_{l=1}^1 \alpha_j y_j}{\alpha_1 \sum_{i=1}^k \frac{v_{il}^-}{v_{il}^+}}, \quad (9)$$

S_{st}° – молярна ентропія чистого компонента; E_{st}° – енергія $\frac{1}{v_{st}^0}$ молів компонента St ; ΔE_{st}^{ij} – тепловий ефект обмінної реакції між сполуками St й ij з утворенням сполук Sj і it ; $Q_{im}^{(i)}$ і $Q_{(i)}^{jn}$ – енергії змішування сполук із загальним аніоном і із загальним катіоном, відповідно.

При досягненні системою хімічної рівноваги повинні перебувати в рівноважному стані одночасно всі можливі в ній реакції.

Це положення дозволяє, розглядаючи тільки одну з них, оцінити хімічний потенціал компонента у всій системі. Стосовно до процесів пірогідролізу, що протікають у будь-яких фторидно-оксидних системах, для знаходження іонної частки розчиненого водню досить розглянути рівновагу реакції, (3) умовою якої є рівність

$$\mu_{CaF_2} + \mu_{H_2O} = \mu_{CaO} + 2\mu_{HF} \quad (10)$$

Вважаючи, що водяна пара є ідеальним газом, для якого

$$\mu_{H_2O} = \mu_{H_2O}^\circ + RT \ln P_{H_2O}, \quad (11)$$

можемо переписати умову рівноваги системи у вигляді:

$$\mu_{CaF_2} + \mu_{H_2O}^\circ + RT \ln P_{H_2O} = \mu_{CaO} + 2\mu_{HF} \quad (12)$$

У кожному конкретному випадку для даної іонної системи досить записати значення μ_{CaF_2} , μ_{CaO} і μ_{HF} , користуючись загальним рівнянням (7), підставити їх у рівність (12) і вирішити його щодо іонної частки розчиненого водню.

Розглянемо додаток теорії [4] до розплавів $CaF_2 - CaO$. Вихідні дані для запису хімічних потенціалів компонентів реакції (3) і для запису рівності (12) у даній системі:

$$\begin{array}{l}
k = 2 \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{катиони} & \text{Ca}^{2+} \quad \text{H}^{+} \\ \text{i} & 1 \quad 2 \\ \text{іонні долі} & x_1 \quad x_2 \end{array} \right. \\
l = 2 \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{аніони} & \text{F}^{-} \quad \text{O}^{2-} \\ \text{i} & 1 \quad 2 \\ \text{іонні долі} & y_1 \quad y_2 \end{array} \right.
\end{array}
\quad \xi = \frac{1+y_2}{2x_2+x_2} \quad (13)$$

де $y_1 + y_2 = 1$ й $x_1 + x_2 = 1$

Розписуючи умову рівноваги (12) у розгорнуто виді й з огляду на те, що при свідомо малій величині x_2 можна прийняти $x_1 \sim 1$, а в добутках іонних часток $x_2 \sim 0$, можна скористатися ще одним спрощенням – зневажити енергіями змішання сполук із загальним катіоном (Q_i^{jn}) , як практично близькими до нуля [1]. У цьому випадку рівняння залежності іонної частки розчиненого водню (x_2) від сполуки розплаву й від складу газової фази, а також від температури, має вигляд:

$$\lg x_2 = \frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2} \lg y_2 + a + by_2 + cy_2^2 \quad (14)$$

$$\begin{aligned}
a = \frac{1}{4.6RT} & \left(\mu_{\text{CaF}_2}^{\circ} + \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - \mu_{\text{CaO}}^{\circ} - 2\mu_{\text{HF}}^{\circ} - \Delta E_{\text{HF}}^{\text{CaF}_2} - 2Q_{\text{Ca}_1\text{H}}^{(\text{F})} \right) + \\
& + \frac{1}{4.6RT} \left(\frac{E_{\text{CaO}}^{\circ}}{2} - \frac{E_{\text{Ca}}^{\circ}}{2} \right) \quad (15)
\end{aligned}$$

$$b = \frac{1}{4.6RT} \left(E_{\text{CaF}_2}^{\circ} - E_{\text{CaO}}^{\circ} - \Delta E_{\text{HF}}^{\text{CaO}} + 2Q_{\text{ca}_1}^{(\text{F})} - 2Q_{\text{Ca}_1\text{O}}^{(\circ)} \right) \quad (16)$$

$$c = \frac{1}{4.6RT} \left(\frac{E_{\text{CaF}_2}^{\circ}}{2} - \frac{E_{\text{CaO}}^{\circ}}{2} - 2E_{\text{HF}}^{\circ} - 2E_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - \Delta E_{\text{HF}}^{\text{CaO}} + \Delta E_{\text{HF}}^{\text{CaF}_2} \right) \quad (17)$$

Частина складових, що входять у коефіцієнти рівняння (4), мають чіткий фізичний зміст, і значення їх можуть бути знайдені з достатнім ступенем точності. До них, насамперед, варто віднести стандартні хімічні потенціали компонентів μ_{st}° .

Крім того, стандартні молярні енергії E_{st}° адекватні стандартними ентальпіям компонентів.

Існує принципова можливість розрахунку значень теплоти зі змішання сольових розчинів по іонних характеристиках.

У цьому напрямку виконаний ряд досліджень [1]. Пропоновані в них розрахункові рівняння вимагають використання даних по енергіях кристалічних решіток, як індивідуальних солей, так і їхніх розчинів.

Для індивідуальних солей ці енергії можна розрахувати по формулі Капустинського, а для розчинів знайти їх як середні арифметичні за значеннями для кожного з компонентів.

Отже, величини $Q_{im}^{(j)}$ варто віднести до категорії, що піддаються оцінці.

Деякою мірою можуть бути оцінені й теплові ефекти обмінних реакцій ΔE_{st}^{ij} між сполуками st й ij [1].

У першому наближенні енергія змішання взаємної системи дорівнює сумі енергій змішання для чотирьох складових її систем із загальним іоном.

Однак строго це співвідношення виконується лише при рівно валентних іонах.

У реакціях з іонами різної валентності з'являються великі розходження між розрахунком і дослідом.

Аналогічний зв'язок між теплотами змішання у взаємних системах також має невизначеність, яка пов'язана з відхиленнями теплоємностей компонентів від закону Коппа-Неймана.

Для розглянутої нами фторидно-оксидної системи важко скористатися навіть перерахованими наближеними шляхами оцінки енергій і теплоти змішання.

Це пов'язане з розходженням агрегатних станів компонентів, наприклад, CaF_2 і HF , CaO і HF , CaO і H_2O .

Єдино можливим шляхом залишається відшукування коефіцієнтів a , b і c рівняння (14) на підставі експериментальних даних по розчинності водню.

У цьому випадку досить одержати дані для декількох розплавів різного складу.

Такі дані можуть бути отримані при одній температурі [4]. Необхідні для розрахунку рівноважні значення $P_{\text{H}_2\text{O}}$ можуть бути взяті з [4].

Стосовно до іонної системи, яка має місце в розплавах $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ вихідні дані можна записати в такий спосіб:

$$\begin{array}{l}
 k = 3 \quad \left\{ \begin{array}{lll} \text{катиони} & \text{Ca}^{2+} & \text{Si}^{4+} & \text{H}^{+} \\ \text{i} & 1 & 2 & 3 \\ \text{іонні доли} & x_1 & x_2 & x_3 \end{array} \right. \\
 \\
 l = 2 \quad \left\{ \begin{array}{lll} \text{аніони} & \text{F}^{-} & \text{O}^{2-} \\ \text{i} & 1 & 2 \\ \text{іонні доли} & y_1 & y_2 \end{array} \right. \quad \xi = \frac{1 + y_2}{2x_1 + 4x_2 + x_3}
 \end{array} \quad (18)$$

де $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ й $y_1 + y_2 = 1$.

При записі умови рівноваги (9) можливі припущення за рахунок малої величини x_3 : $x_1 + x_2 \sim 1$, у добутках іонних часток $x_3 \sim 0$.

Як і раніше, можна прийняти $Q_i^{\text{jn}} \approx 0$. У кінцевому вигляді розрахункове рівняння для іонної частки розчиненого водню (x_3), за умови зневаги членами з добутками катіонних ($x_i x_m$) або аніонних часток ($y_i y_m$), тут буде мати вигляд:

$$-\lg x_3 = -\frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \lg y_2 + \frac{a + by_2 + cx + dx_1 y_1 + ex_1^2 + fy_2^2}{2 - x} \quad (19)$$

де коефіцієнти a, b, c, d, f мають ще більш складний вигляд, чим коефіцієнти (15) – (17).

Можливості знаходження їх розрахунковим шляхом тут ще менші.

Рівноважні значення $P_{\text{H}_2\text{O}}$ над цією системою можуть бути взяті з [4].

Якщо мати на увазі знаходження коефіцієнтів рівняння (19) за експериментальним значенням розчинності водню, то в спрощеному варіанті його доцільно переписати з меншим числом невідомих:

$$-\lg x_3 = -\frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \lg y_2 + \frac{a + by_2 + cx_1}{2 - x_1} \quad (20)$$

У цьому випадку коефіцієнти a, b, c будуть коректувати внесену погрішність.

Вихідні дані для іонної системи, що має місце в розплавах $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, будуть наступними:

$$\begin{array}{l}
k = 3 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{катиони} \\ i \\ \text{іонні долі} \end{array} \right. \quad \begin{array}{ccc} \text{Ca}^{2+} & \text{Al}^{3+} & \text{H}^{+} \\ 1 & 2 & 3 \\ x_1 & x_2 & x_3 \end{array} \\
l = 2 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{аніони} \\ i \\ \text{іонні долі} \end{array} \right. \quad \begin{array}{cc} \text{F}^{-} & \text{O}^{2-} \\ 1 & 2 \\ y_1 & y_2 \end{array} \quad \xi = \frac{1 + y_2}{2x_1 + 3x_2 + x_3}
\end{array} \quad (21)$$

Структура її аналогічна структурі системи (18), аналогічні й всі можливі допущення. Відмінність зовнішнього вигляду розрахункових рівнянь обумовлено лише відмінністю значень ξ :

$$\lg x_3 = -\frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \lg y_2 + \frac{a + by_2 + cx_1 + dx_1y_2 + ex_1^2 + fy_2^2}{3 - x_1} \quad (22)$$

або

$$-\lg x_3 = -\frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \lg y_2 + \frac{a + by_2 + cx_1}{3 - x_1} \quad (23)$$

Рівноважні значення $P_{\text{H}_2\text{O}}$ над цією системою можуть бути взяті з табл.

Вихідні дані для іонної системи, що має місце в розплавах $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, будуть наступними:

$$\begin{array}{l}
k = 4 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{катиони} \\ i \\ \text{іонні долі} \end{array} \right. \quad \begin{array}{cccc} \text{Ca}^{2+} & \text{Al}^{3+} & \text{Si}^{4+} & \text{H}^{+} \\ 1 & 2 & 3 & 4 \\ x_1 & x_2 & x_3 & x_4 \end{array} \\
l = 2 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{аніони} \\ i \\ \text{іонні долі} \end{array} \right. \quad \begin{array}{cc} \text{F}^{-} & \text{O}^{2-} \\ 1 & 2 \\ y_1 & y_2 \end{array} \quad \xi = \frac{1 + y_2}{2x_1 + 3x_2 + 4x_3 + x_4}
\end{array} \quad (24)$$

У цьому випадку рівняння, яке записане навіть без врахування членів, що мають добутки катіонних або аніонних часток, повинні містити понад десять коефіцієнтів визначених за експериментальним даними.

Тому доцільніше буде використати спрощений варіант його, що включає коригувальні коефіцієнти:

$$-\lg x_4 = -\frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \lg y_2 + \frac{a + by_2 + cx_1 + dx_2}{4 - 2x_1 - x_2} \quad (25)$$

Оцінні розрахунки рівноважного складу газової фази над розплавами даної системи показали, що при співвідношенні кількостей оксидів кремнію й алюмінію рівному 2 : 1 і при концентраціях СаО не менше 20 мас. % парціальний тиск фтористого водню практично близький до нуля.

Прийняття $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1 \text{ атм.}$ дозволить значно полегшити розрахунки розчинності водню за рівнянням (25).

Слід відзначити, що в практичних розрахунках, приймаючи $P = 1 \text{ атм.}$ аналогічно можна істотно спростити й використання рівнянь (20) і (23).

Це можливо робити для тих складів, над якими при оптимальних температурних умовах забезпечуються мінімальні парціальні тиски P_{HF} .

При експериментальному вивченні розчинності води у таких розплавах, створюючи тиск пари рівними одній атмосфері, можна одержувати умови досить близькі до рівноважного з погляду протікання реакції пірогідролізу.

Припускаючи наявність тісного взаємозв'язку останніх з реакцією поглинання води розплавом (3) можна розраховувати, що й ця взаємодія буде дуже близькою до рівноваги.

Флюси ЕШП у загальному випадку є багатокомпонентним. У той же час можна передбачати, що рівняння розчинності водню, скажемо, у восьми або дев'ятох компонентному розплаві, навіть при записі його через коригувальні коефіцієнти повинне бути дуже складним. Для цього буде необхідно нагромадження величезного експериментального матеріалу для знаходження значень коефіцієнтів.

Зіставлення рівнянь (14), (20), (23) і (25) показує, що вони мають однаковий вигляд залежності $\lg x_{\text{H}^+}$ від $\lg P_{\text{H}_2\text{O}}$ і $\lg y_2$, однак, для кожної з розглянутих іонних систем прийнятий порядок нумерації не дозволяє використати експериментальний матеріал по найпростіших системах для одержання рівняння застосовного до систем більше складним. У той же час для багатокомпонентних оксидних розплавів таке загальне рівняння існує [4].

Якщо спробувати представити всі раніше розглянуті фторидно-оксидні розплави як окремі випадки загальної системи, то буде потрібно ввести трохи незвичайну, на перший погляд, нумерацію катіонів, а саме – першим вважати катіон H^+ . Але тільки в цьому випадку незалежно від складності системи рів-

няння для розрахунку розчинності водню буде розписуватися завжди однаково, відносно x_1 .

Для того щоб чітко представити вид загального рівняння, перепишемо заново вихідні дані по раніше розглянутих системах, не повторюючи незмінні дані по аніонах, і відповідні їм розрахункові формули з коригувальними коефіцієнтами.

У системі $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$ замість (13) і (14) будемо мати:

$$\left\{ \begin{array}{llll} \text{катиони} & \text{H}^+ & \text{Ca}^{2+} & \\ \text{i} & 1 & 2 & \\ \text{іонні долі} & x_1 & x_2 & \end{array} \right. \quad \xi = \frac{1+y_2}{2x_2} \quad (26)$$

$$-\lg x_1 = -\frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \lg y_2 + a_o + \frac{a_1 y_2 + a_2 x_2}{2x_2} \quad (27)$$

У цьому рівнянні, якби мова йшла тільки про дану бінарну систему, варто було б ввести спрощення, зв'язане з $x_2 \approx 1$

У системі $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ замість (21) і (23) будемо мати:

$$\left\{ \begin{array}{lllll} \text{катиони} & \text{H}^+ & \text{Ca}^{2+} & \text{Al}^{3+} & \\ \text{i} & 1 & 2 & 3 & \\ \text{іонні долі} & x_1 & x_2 & x_3 & \end{array} \right. \quad \xi = \frac{1+y_2}{2x_2 + 3x_3} \quad (28)$$

$$-\lg x_1 = -\frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \lg y_2 + a_o + \frac{a_1 y_2 + a_2 x_2 + a_3 x_3}{2x_2 + 3x_3} \quad (29)$$

Можливе спрощення, пов'язане з $x_2 + x_3 \approx 1$ тут не робиться.

У системі $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ замість (24) і (25):

$$\left\{ \begin{array}{lllll} \text{катиони} & \text{H}^+ & \text{Ca}^{2+} & \text{Al}^{3+} & \text{Si}^{4+} \\ \text{i} & 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{іонні долі} & x_1 & x_2 & x_3 & x_4 \end{array} \right. \quad \xi = \frac{1+y_2}{2x_2 + 3x_3 + 4x_4} \quad (30)$$

$$-\lg x_1 = -\frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \lg y_2 + a_o + \frac{a_1 y_2 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4}{2x_2 + 3x_3 + 4x_4} \quad (31)$$

Систему $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ зараз варто вже вважати як окремий випадок попередньої більш складної системи. При цьому замість (18) і (20) одержимо, виправлені (30) і (31) для випадку $x_3 = 0$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{катиони} \\ i \\ \text{іонні долі} \end{array} \right. \begin{array}{ccc} \text{H}^+ & \text{Ca}^{2+} & \text{Si}^{4+} \\ 1 & 2 & 4 \\ x_1 & x_2 & x_4 \end{array} \quad (32)$$

$$-\lg x_1 = -\frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \lg y_2 + a_o + \frac{a_1 y_2 + a_2 x_2 + a_4 x_4}{2x_2 + 4x_4} \quad (33)$$

На підставі зіставлення рівнянь (27), (29), (31) для фторидно-оксидної системи $\text{CaF}_2 - \text{CaF} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$, що включає основні можливі компоненти флюсів, можемо записати наступні вихідні дані й наступне загальне рівняння з коригувальними коефіцієнтами:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{катиони} \\ i \\ \text{іонні долі} \end{array} \right. \begin{array}{ccccccccc} \text{H}^+ & \text{Ca}^{2+} & \text{Al}^{3+} & \text{Si}^{4+} & \text{Mg}^{2+} & \text{Fe}^{2+} & \text{Fe}^{3+} & \text{Mn}^{2+} & \text{Cr}^{3+} \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 \\ x_1 & x_2 & x_3 & x_4 & x_5 & x_6 & x_7 & x_8 & x_9 \end{array} \quad (34)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{аніони} \\ i \\ \text{іонні долі} \end{array} \right. \begin{array}{cc} \text{F}^- & \text{O}^{2-} \\ 1 & 2 \end{array} \quad \xi = \frac{1 + y_2}{2x_2 + 3x_3 + 4x_4 + 2x_5 + 2x_6 + 3x_7 + 2x_8 + 3x_9}$$

$$-\lg = -\frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \lg y_2 + a_o + \frac{a_1 y_2 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4 + a_5 x_5 + a_6 x_6 + a_7 x_7 + a_8 x_8 + a_9 x_9}{2x_2 + 3x_3 + 4x_4 + 2x_5 + 2x_6 + 3x_7 + 2x_8 + 3x_9} \quad (35)$$

При необхідності, у принципі, можна врахувати вплив ще будь-яких компонентів на розчинність водню.

Для цього досить у вихідні дані (34) вписати відповідні катиони під номером 10, 11 і т.д., чи дозволять всі зроблені допущення оцінити їхній вплив, чи знадобиться це на практиці – питання інше.

Наявність десяти коефіцієнтів, які підлягають попередньому визначенню на основі експериментальних досліджень, робить рівняння (35) громіздким, а одержання чисельних значень коефіцієнтів при іонних частках являє собою складне завдання.

Значне полегшення при розрахунках за допомогою рівняння (35) може бути досягнуте в умовах одержання експериментальних даних з рівноважними P_{H_2O} наближаються до 1 атм, тобто при дослідженні флюсів оптимальних складів.

ВИСНОВКИ.

Здійснено застосування іонної теорії розчинів з довільним числом катіонів і аніонів до фторидно-оксидних розплавів.

Запропоновано процес поглинання водню описувати реакцією (1) і у зв'язку із цим розглядати оксидно-фторидні розплави як іонні системи, що містять поряд з аніонами F^- в O^{2-} і катіонами металів, іон H^+ . При цьому одностороннього вибору між схемами $H^+ + F^- = HF$ й $H^+ + O^{2-} = OH$ не робиться.

Отримано рівняння для розрахунку розчинності водню в розплавах $CaF_2 - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$, $CaF_2 - CaO - SiO_2$, $CaF_2 - CaO - Al_2O_3$ на основі системи $CaF_2 - CaO$. Вони виражають залежність іонної частки іонів H^+ від P_{H_2O} у рівноважній газовій фазі над розплавами й від складу розплаву. Значення P_{H_2O} можуть бути взяті із представлених у роботі [4] графіків. Кориговальні коефіцієнти рівнянь повинні визначатися за експериментальними даними про розчинність води в розплавах.

Складено загальне рівняння розчинності водню у фторидно-оксидних розплавах.

Список літератури: 1. Новохатский И.А. Водород в процессах электрошлакового переплава сталей: монографія / [И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь, О.Н. Романов, В.В. Брем]. – Одесса: Астропринт, 1997. – 212 с. 2. Брем В.В. Фізико-хімічні властивості наплавлених флюсів: монографія / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, Ю.М. Єпутатов. – Одеса: Екологія, 2005. – 108 с. 3. Брем В.В. Розчинність водню у фторидно-оксидних розплавах: монографія / В.В. Брем, В.Я. Кожухар. – Одеса: Екологія, 2008. – 124 с. 4. Брем В.В. Властивості фторидно-оксидних флюсів: монографія / В.В. Брем. – Одеса: Екологія, 2010. – 328 с.

Надійшла до редколегії 18.05.12